

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-086871

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/64

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-257530

(71)Applicant : NIPPON FOIL MFG CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.1997

(72)Inventor : TAKAGI JUNICHI
MORI ATSUSHI

(54) COPPER FOIL-MADE CURRENT COLLECTOR FOR SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a copper foil-made current collector for a secondary battery by which an IR drop is reduced and reduction in battery capacity is reduced at discharge time.

SOLUTION: This copper foil-made current collecting body for a secondary battery contains copper by 99.90 wt.% or more and oxygen 0.01 to 0.05 wt.% and is composed of copper foil, on which the total content of impurity elements composed of a group constituted of phosphorus, lead, iron, tin, zinc, nickel, arsenic, bismuth, silver, sulfur, cadmium, mercury, selenium, tellurium, zirconium, indium, gallium, titanium, cobalt, antimony and gold is 0.02 wt.% or less. Rolled copper foil worked/hardened by cold rolling is preferably used for this copper foil. A negative electrode of a secondary battery is obtained by applying a paste-like material by mixing carbon or graphite which is an active material and a binder such as polyvinylidene fluoride(PVDF) to this current collector. A lithium ion battery, a metallic lithium battery or a polymer battery is cited as the secondary battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the charge collector made from copper foil used in case a rechargeable battery, especially a lithium system rechargeable battery are created.

[0002]

[Description of the Prior Art] Fundamentally, the rechargeable battery consists of the electrolytic solutions for enabling migration of ion between the separator which insulates a positive electrode, a negative electrode, a positive electrode, and a negative electrode and a positive electrode, and a negative electrode. It comes to apply various kinds of active materials to the front face of the charge collector with which the negative electrode of a rechargeable battery consists of a metallic foil. Generally the copper foil (several micrometers - about dozens of micrometers in thickness) obtained using a pure-copper system ingredient, for example, tough pitch copper etc., as this metallic foil is adopted from the viewpoint of conductivity and an ionization tendency. Moreover, as an active material, the paste-like object which mixed carbon or graphite, and binders, such as poly vinylidene fluoride (PVDF), is used. **[0003]** Compared with the foil which consists of the foil which consists of other metallic materials, for example, iron, nickel, stainless steel, titanium, zinc, magnesium, etc., conductivity of copper foil is high and is desirable as a material of a charge collector. However, even if it is such copper foil, it does not pass to say that it excels in respect of conductivity compared with the foil which consists of other metallic materials, and cannot be said to be an ideal thing. That is, even if it was copper foil, when it used as a charge collector of a rechargeable battery, it might be said that IR drop arose and the discharge voltage output as a design could not be obtained with electric resistance.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, as a result of this invention person's etc. examining many things paying attention to the elementary composition of copper foil, electric resistance found out small elementary composition with high conductivity. That is, it found out that copper purity was comparatively high, the copper foil with presentation that oxygen contains in the specific range and a specific impurity is below a specific content had comparatively high conductivity, and it was suitable to use as a charge collector for rechargeable batteries. This invention is made based on such knowledge.

[0005]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention relates to the charge collector made from copper foil for rechargeable batteries characterized by the total content of the impurity element which consists of groups which contain 99.90 % of the weight or more of copper and 0.01 - 0.05 % of the weight of oxygen, and consist of Lynn, lead, iron, tin, zinc, nickel, arsenic, a bismuth, silver, sulfur, cadmium, mercury, a selenium, a tellurium a zirconium an indium, a gallium, titanium, cobalt, antimony, and gold consist of copper foil which is 0.02 or less % of the weight

[0006] The charge collector made from copper foil for rechargeable batteries concerning this invention consists of copper foil which contains copper (Cu) 99.95% of the weight or more preferably 99.90% of the weight or more. Since other element contents increase relatively that a copper content is less than

99.9 % of the weight and the conductivity of copper foil falls, it is not desirable.

[0007] In this copper foil, oxygen (O) contains 0.01 to 0.05% of the weight, and contains 0.03 to 0.04% of the weight preferably in it. Although production costs which must operate various facilities (for example, the dissolution, a casting facility, etc. of copper) of copper foil creation time under an anoxia ambient atmosphere, and a facility takes, such as cost and operation cost, become a large amount in order to make the content of oxygen into less than 0.01 % of the weight, since the effective improvement in the conductivity of copper foil is not expectable, it is not desirable. Moreover, if the content of oxygen exceeds 0.05 % of the weight, since the conductivity of copper foil will fall, it is not desirable.

[0008] Moreover, in this copper foil, the specific impurity element contains 0.005 or less % of the weight preferably 0.02 or less % of the weight with the total content. With a specific impurity element here Lynn (P), lead (Pb), iron (Fe), Tin (Sn), zinc (Zn), nickel (nickel), arsenic (As), a bismuth (Bi), It is the thing of silver (Ag), sulfur (S), cadmium (Cd), mercury (Hg), a selenium (Se), a tellurium (Te), a zirconium (Zr), an indium (In), a gallium (Ga), titanium (Ti), cobalt (Co), antimony (Sb), and gold (Au). Therefore, the impurity element which consists of elements other than this may be contained exceeding 0.02 % of the weight. Moreover, all the elements that described the specific impurity element above may be contained, and only one sort of elements may be contained. In this invention, since this specific impurity element should just be 0.02 or less % of the weight in the total content, the above-mentioned element may not be contained at all. If the total content of this specific impurity element exceeds 0.02 % of the weight, since the conductivity of copper foil will fall, it is not desirable.

[0009] As for the copper foil in this invention, it is desirable that it is rolling copper foil. That is, it is desirable that it is rolling copper foil work hardened with cold rolling. This is because it has been hard coming to fracture copper foil, in case tensile strength applies and winds up an active material to a large next door and copper foil and creates a negative electrode with work hardening. In this invention, the copper foil obtained by the electrolytic decomposition process, i.e., electrolytic copper foil, may be used. However, generally, since tensile strength of electrolytic copper foil is small, it may be said that it is hard to create a negative electrode. Therefore, even if it is electrolytic copper foil, it is desirable to adopt further the copper foil (said to be rolling electrolytic copper foil.) which cold-rolls this and is obtained.

[0010] About 8-30 micrometers of thickness of the charge collector made from copper foil for rechargeable batteries which consists of copper foil are about 10-20 micrometers preferably. The charge collector made from copper foil for rechargeable batteries concerning this invention can be conventionally obtained easily by the well-known approach. For example, the charge collector made from copper foil for rechargeable batteries which consists of rolling copper foil of request thickness can be obtained by preparing the ingot containing the copper of the specified quantity, the oxygen of the specified quantity, and the specific impurity element of the specified quantity, and performing hot rolling, primary cold rolling, intermediate annealing, and secondary cold rolling to this.

[0011] Such copper foil is suitably used as a charge collector for [various] rechargeable batteries. That is, an active material is applied to copper foil and the plate (negative electrode) of a rechargeable battery is obtained. The paste-like object which specifically mixed the active material which consists of carbon or graphite, and binders, such as poly vinylidene fluoride (PVDF), is applied to the charge collector made from copper foil, and the negative electrode of lithium system rechargeable batteries, such as a lithium ion battery, a metal lithium cell, and a polymer battery, is obtained.

[0012]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to an example. The copper foil in which this invention contains the copper of the amount of specification, the oxygen of the amount of specification, and the specific impurity element of the amount of specification has high conductivity, and it should be interpreted based on the technical thought that it is suitable as a charge collector for rechargeable batteries.

[0013] The electrolytic copper metal of examples 1-4 and 1 or 26 kinds of examples of a comparison was respectively dissolved and cast in the atmospheric-air ambient atmosphere, and the ingot with a thickness of 200mm was created. Then, repeat round trip rolling was performed and the copper plate was obtained until it became 14mm in thickness, after heating each ingot with a heating furnace with a

temperature of 900 degrees C. To each copper plate, primary cold rolling was performed under the room temperature, and copper sheet metal with a thickness of 0.7mm was obtained to it. After giving intermediate annealing to each copper sheet metal at the temperature of 700 degrees C, secondary cold rolling was performed by 97.5% of reduction of sectional area under the room temperature. In addition, secondary cold rolling was performed by performing cold rolling and foil rolling (the last cold rolling being called foil rolling.). Six kinds of rolling copper foil with a thickness of 17 micrometers was obtained as mentioned above. When the elementary composition of six kinds of rolling copper foil was analyzed, it was as in Table 1.

[0014]

[Table 1]

		圧延銅箔中の元素組成（重量％）			導電率 IACS％
		銅の含有量	酸素の含有量	特定の不純物元素の含有量	
実施例	1	99.98	0.01	0.004	99.0
	2	99.96	0.03	0.004	98.8
	3	99.94	0.04	0.005	98.9
	4	99.94	0.05	0.008	98.5
比較例	1	99.88	0.10	0.010	97.5
	2	99.87	0.10	0.020	96.5

In addition, the specific impurity element indicated in Table 1 means the impurity element which consists of groups which consist of Lynn, lead, iron, tin, zinc, nickel, arsenic, a bismuth, silver, sulfur, cadmium, mercury, a selenium, a tellurium, a zirconium, an indium, a gallium, titanium, cobalt, antimony, and gold.

[0015] About six kinds of this rolling copper foil, it is JIS. H Conductivity was measured by the approach specified to 0505 (measuring method of the volume resistivity of nonferrous metals, and conductivity). This result was shown in Table 1.

[0016] Compared with the copper foil to which the copper foil concerning the examples 1-4 which have the content of copper, oxygen, and a specific impurity element in the specific range requires the content of copper, oxygen, and/or a specific impurity element for the examples 1 and 2 of a comparison which separate from the specific range, it turns out that conductivity is high relatively so that clearly from the result of Table 1.

[0017]

[Function and Effect(s) of the Invention] When this is used as a charge collector for rechargeable batteries since the copper foil in this invention has comparatively high conductivity as stated above, IR drop can be suppressed small and the effectiveness that a predetermined discharge voltage output can be obtained at the time of discharge is done so. That is, the effectiveness that the evil in which cell capacity decreases at the time of discharge can be prevented is done so.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-86871

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/64		H 0 1 M 4/64	A
4/02		4/02	B
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願平9-257530	(71) 出願人	000231626 日本製箔株式会社 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13番9号
(22) 出願日	平成9年(1997) 9月5日	(72) 発明者	高木 潤一 滋賀県草津市山寺町笹谷61-8 日本製箔株式会社滋賀工場内
		(72) 発明者	森 厚 滋賀県草津市山寺町笹谷61-8 日本製箔株式会社滋賀工場内
		(74) 代理人	弁理士 奥村 茂樹

(54) 【発明の名称】 二次電池用銅箔製集電体

(57) 【要約】

【課題】 I Rドロップが少なく、放電時において電池容量の減少を少なくした二次電池用銅箔製集電体を提供する。

【解決手段】 この二次電池用銅箔製集電体は、銅99.90重量%以上、酸素0.01~0.05重量%を含有し、且つ、リン、鉛、鉄、錫、亜鉛、ニッケル、砒素、ビスマス、銀、硫黄、カドミウム、水銀、セレン、テルル、ジルコニウム、インジウム、ガリウム、チタン、コバルト、アンチモン及び金よりなる群で構成される不純物元素の総含有量が0.02重量%以下である銅箔よりなる。この銅箔は、冷間圧延により加工硬化した圧延銅箔を用いるのが好ましい。この集電体に、活物質であるカーボン又はグラファイトと、ポリビニリデンフルオライド (P V D F) 等のバインダーとを混合したペースト状物を塗布して、二次電池の負極が得られる。二次電池としては、リチウムイオン電池、金属リチウム電池又はポリマー電池が挙げられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅99.90重量%以上、酸素0.01～0.05重量%を含有し、且つ、リン、鉛、鉄、錫、亜鉛、ニッケル、砒素、ビスマス、銀、硫黄、カドミウム、水銀、セレン、テルル、ジルコニウム、インジウム、ガリウム、チタン、コバルト、アンチモン及び金よりなる群で構成される不純物元素の総含有量が0.02重量%以下である銅箔よりなることを特徴とする二次電池用銅箔製集電体。

【請求項2】 銅箔が圧延銅箔である請求項1記載の二次電池用銅箔製集電体。

【請求項3】 二次電池がリチウムイオン電池、金属リチウム電池又はポリマー電池である請求項1記載の二次電池用銅箔製集電体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池、特にリチウム系二次電池を作成する際に用いる銅箔製集電体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】二次電池は、基本的には、正極、負極、正極と負極とを絶縁するセパレーター、及び正極と負極との間でイオンの移動を可能にするための電解液で構成されている。二次電池の負極は、金属箔からなる集電体の表面に、各種の活物質が塗布されてなる。この金属箔としては、導電率及びイオン化傾向の観点より、純銅系材料、例えばタフピッチ銅等を用いて得られる銅箔（厚さ数 μm ～数十 μm 程度）が、一般的に採用されている。また、活物質としては、カーボン又はグラファイトと、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）等のバイ

ンダーとを混合したペースト状物が用いられている。

【0003】銅箔は、他の金属材料よりなる箔、例えば、鉄、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、亜鉛、マグネシウム等よりなる箔に比べて、導電率が高く、集電体の素材としては好ましいものである。しかしながら、このような銅箔であっても、他の金属材料よりなる箔に比べて、導電率の点で優れているというにすぎず、理想的なものとは言えない。即ち、銅箔であっても、二次電池の集電体として用いると、電気抵抗によってIRドロップが生じ、設計どおりの放電電圧出力を得られないということがあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者等は、銅箔の元素組成に着目し、種々検討した結果、電気抵抗が小さく導電率の高い元素組成を見出した。即ち、銅純度が比較的高く、酸素が特定の範囲で含有され、且つ特定の不純物が特定含有量以下であるという組成を持つ銅箔は、導電率が比較的高く、二次電池用集電体として用いるのに好適であることを見出したのである。本発明は、このような知見に基づきなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、銅99.90重量%以上、酸素0.01～0.05重量%を含有し、且つ、リン、鉛、鉄、錫、亜鉛、ニッケル、砒素、ビスマス、銀、硫黄、カドミウム、水銀、セレン、テルル、ジルコニウム、インジウム、ガリウム、チタン、コバルト、アンチモン及び金よりなる群で構成される不純物元素の総含有量が0.02重量%以下である銅箔よりなることを特徴とする二次電池用銅箔製集電体に関するものである。

【0006】本発明に係る二次電池用銅箔製集電体は、銅（Cu）を99.90重量%以上、好ましくは99.95重量%以上含有する銅箔よりなるものである。銅の含有量が99.9重量%未満であると、相対的にその他の元素含有量が増え、銅箔の導電率が低下するので、好ましくない。

【0007】この銅箔には、酸素（O）が0.01～0.05重量%含有されており、好ましくは0.03～0.04重量%含有されている。酸素の含有量を0.01重量%未満とするには、銅箔作成時の各種設備（例えば、銅の溶解及び鑄造設備等）を無酸素雰囲気下で運転しなければならず、設備に要するコストや運転コスト等の生産コストが巨額になるにも拘らず、銅箔の導電率の有効な向上は期待できないので、好ましくない。また、酸素の含有量が0.05重量%を超えると、銅箔の導電率が低下するので、好ましくない。

【0008】また、この銅箔には、特定の不純物元素が、総含有量で0.02重量%以下、好ましくは0.005重量%以下含有されている。ここで、特定の不純物元素とは、リン（P）、鉛（Pb）、鉄（Fe）、錫（Sn）、亜鉛（Zn）、ニッケル（Ni）、砒素（As）、ビスマス（Bi）、銀（Ag）、硫黄（S）、カドミウム（Cd）、水銀（Hg）、セレン（Se）、テルル（Te）、ジルコニウム（Zr）、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、チタン（Ti）、コバルト（Co）、アンチモン（Sb）及び金（Au）のことである。従って、これ以外の元素よりなる不純物元素は、0.02重量%を超えて含有されていても良い。また、特定の不純物元素は、上記した元素が全て含まれている場合もあるし、1種の元素しか含まれていない場合もある。本発明においては、この特定の不純物元素が、総含有量で0.02重量%以下であれば良いのであるから、上記した元素が全く含まれていない場合もある。この特定の不純物元素の総含有量が0.02重量%を超えると、銅箔の導電率が低下するので、好ましくない。

【0009】本発明における銅箔は、圧延銅箔であるのが好ましい。即ち、冷間圧延によって加工硬化した圧延銅箔であるのが好ましい。これは、加工硬化によって、引張強さが大となり、銅箔に活物質を塗布し巻き上げて負極を作成する際に、銅箔が破断しにくくなっているか

らである。本発明においては、電解法によって得られる銅箔、即ち、電解銅箔を用いても良い。しかしながら、一般的に電解銅箔は、引張強さが小さいため、負極を作成しにくいということがある。従って、電解銅箔であっても、更に、これを冷間圧延して得られる銅箔（圧延電解銅箔と言うこともできる。）を採用するのが好ましい。

【0010】銅箔よりなる二次電池用銅箔製集電体の厚さは、8～30 μ m程度、好ましくは10～20 μ m程度である。本発明に係る二次電池用銅箔製集電体は、従来公知の方法で容易に得ることができる。例えば、所定量の銅、所定量の酸素及び所定量の特定の不純物元素を含有する鋳塊を準備し、これに熱間圧延、一次冷間圧延、中間焼鈍、二次冷間圧延を施すことにより、所望厚さの圧延銅箔よりなる二次電池用銅箔製集電体を得ることができる。

【0011】このような銅箔は、各種二次電池用の集電体として好適に用いられる。即ち、銅箔に、活物質を塗布して、二次電池の極板（負極）が得られるのである。具体的には、例えば、カーボン又はグラファイトよりなる活物質と、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）等のバインダーとを混合したペースト状物を、銅箔製集電体に塗布し、リチウムイオン電池、金属リチウム電池、ポリマー電池等のリチウム系二次電池の負極が得ら*

*れるのである。

【0012】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。本発明は、特定量の銅、特定量の酸素及び特定量の特定の不純物元素を含有する銅箔は、導電率が高く、二次電池用集電体として好適であるという技術的思想に基づいて、解釈されるべきである。

【0013】実施例1～4及び比較例1，2

6種類の電気銅地金を、大気雰囲気中で各々溶解及び鋳造し、厚さ200mmの鋳塊を作成した。その後、各々の鋳塊を温度900℃の加熱炉にて加熱した後、厚さ14mmとなるまで、繰返し往復圧延を行ない、銅板を得た。各銅板に、室温下で一次冷間圧延を施し、厚さ0.7mmの銅薄板を得た。各銅薄板に、温度700℃で中間焼鈍を施した後、室温下、97.5%の圧延率で二次冷間圧延を施した。なお、二次冷間圧延は、冷間圧延及び箔圧延（最終の冷間圧延を箔圧延と言う。）を施すことにより行なった。以上のようにして、厚さ17 μ mの6種類の圧延銅箔を得た。6種類の圧延銅箔の元素組成を分析したところ、表1のとおりであった。

【0014】

【表1】

		圧延銅箔中の元素組成（重量％）			導電率 IACS％
		銅の含有量	酸素の含有量	特定の不純物元素の含有量	
実施例	1	99.98	0.01	0.004	99.0
	2	99.96	0.03	0.004	98.8
	3	99.94	0.04	0.005	98.9
	4	99.94	0.05	0.008	98.5
比較例	1	99.88	0.10	0.010	97.5
	2	99.87	0.10	0.020	96.5

なお、表1に記載された特定の不純物元素は、リン、鉛、鉄、錫、亜鉛、ニッケル、砒素、ビスマス、銀、硫黄、カドミウム、水銀、セレン、テルル、ジルコニウム、インジウム、ガリウム、チタン、コバルト、アンチモン及び金よりなる群で構成される不純物元素を意味している。

【0015】この6種類の圧延銅箔について、JIS H 0505（非鉄金属材料の体積抵抗率及び導電率の測定方法）に規定された方法にて、導電率の測定を行なった。この結果を表1に示した。

【0016】表1の結果から明らかなように、銅、酸素及び特定の不純物元素の含有量が特定の範囲にある実施※

※例1～4に係る銅箔は、銅、酸素及び／又は特定の不純物元素の含有量が特定の範囲を外れる比較例1及び2に係る銅箔に比べて、導電率が相対的に高くなっていることが分かる。

【0017】

【作用及び発明の効果】以上述べたように、本発明における銅箔は、導電率が比較的高いため、これを二次電池用集電体として用いた場合、IRドロップを小さく抑えることができ、放電時において所定の放電電圧出力を得ることができるという効果を奏する。即ち、放電時において電池容量が減少するという弊害を防止することができるという効果を奏するのである。